

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083145 A1(51) 国際特許分類⁷: C03C 15/00, C03B 20/00, C03C 3/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003810

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-078846 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012

埼玉県川口市本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1-3-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 赤井 智子 (AKAI, Tomoko). 陳 丹平 (CHEN, Danping).

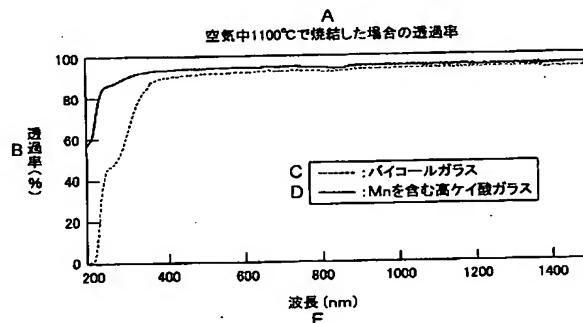
(74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HIGH SILICATE GLASS AND HIGH SILICATE GLASS

(54) 発明の名称: 高ケイ酸ガラスの製造方法および高ケイ酸ガラス



A... TRANSMITTANCE UPON SINTERING IN AIR AT 1100°C
B... TRANSMITTANCE (%)
C... VYCOR GLASS
D... HIGH SILICATE GLASS CONTAINING Mn
E... WAVELENGTH (nm)

(57) Abstract: A process for producing a high silicate glass, which high silicate glass is low in Fe concentration and can realize high ultraviolet transmittance while retaining such advantages of Vycor glass that mass production at low cost is feasible and that complex formation with various photofunctional ions can be effected; and a high silicate glass of high ultraviolet transmittance. For obtaining the above high silicate glass, the process is characterized in that it comprises the step of heating a borosilicate glass comprising a heavy metal or rare earth element (preferably high-valence heavy metal or rare earth ion) so as to effect phase separation; the acid treatment step of treating the borosilicate glass after phase separation with an acid so as to effect metal dissolution; and the sintering step of sintering the borosilicate glass after acid treatment.

(57) 要約: 本発明は、低コストで大量に生産でき、各種光機能性イオンと複合化できるというバイコールガラスの利点を有しながら、なおかつ Fe 濃度が低く、高い紫外線透過率を得ることのできる高ケイ酸ガラスの製造方法、および高い紫外線透過率を有する高ケイ酸ガラスを提供するものである。本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法は、上記の課題を解決するために、重金属または希土類元素 (好ましくは高価数の重金属または希土類イオン) を含んだホウケイ酸塩ガラスに熱処理を施して分相する工程と、分相された

[続葉有]



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

高ケイ酸ガラスの製造方法および高ケイ酸ガラス

技術分野

本発明は、高い紫外線透過率を有し、エキシマレーザー基盤材料、透
5 紫外線フィルタ、紫外光利用材料などに使用することができる高ケイ酸
ガラスの製造方法、および高い紫外線透過率を有する高ケイ酸ガラスに
関するものである。

背景技術

10 従来、紫外線透過材料としては石英ガラスが広く利用されている。こ
の石英ガラスは、CVD法、熔融法などを利用して生産されているが、
その生産方法は、コストが非常に高い、大型化が難しい、また、特に溶
融法の場合は非常に高温（1900℃以上）にしなければならないなど
15 といった欠点を有している。近年、紫外領域のレーザー、ランプなどの
光源生産技術が確立し、赤外領域の光通信ファイバー以外の用途が増大
していることによって、石英ガラスの様々な需要が増えており、より低
コストで石英ガラスを製造する方法が囑望されている。

また、ケイ酸を主成分として含む高ケイ酸ガラスを大量に生産する方
法として、アルカリホウケイ酸塩系ガラスを熱処理によって SiO_2 リ
20 ッチの不溶相と、 B_2O_3 リッチの可溶相とに分相させた後に、酸で可
溶相を溶出させることによって、 SiO_2 を主成分とする多孔質ガラス
を作製し、次いでこの多孔質ガラスを焼成して生産するという方法が提

案されている〔特許文献 1（米国特許第 2 1 0 6 7 7 4 号明細書）参照〕。この方法は、バイコール法と呼ばれている。

しかしながら、上記バイコール法では、ガラス内に F e イオンや水分が残留するため、紫外光や赤外光の透過率を十分に向上させることができないという問題点を有している。そのため、バイコール法は石英ガラスの製法としては利用されていない。

従来のバイコール法によって製造されたバイコールガラスは、上述のように、短波長の紫外線を強く吸収する F e イオンが微量に存在するため、石英ガラスの紫外透過率と比べて低いことが知られている〔特許文献 2（特開昭 5 7 - 2 0 5 3 3 7 号公報（昭和 5 7 年 1 2 月 1 6 日公開））参照〕。そこで、特許文献 2 には、この高ケイ酸ガラスの紫外透過率を増加させるために、エチレンジアミン四酢酸（E D T A）、またはその塩を含有する酸で多孔質ガラスを再度酸処理して、多孔質ガラス中に微量に存在する F e イオンを水溶性の錯塩として溶出した後、焼成して高ケイ酸ガラスを作製するという方法も開示されている。

しかしながら、この方法で作製されたガラスの吸収端は 2 2 0 n m 付近であり、石英ガラスの吸収端が 1 6 0 n m であることから考えれば、その紫外透過率ははるかに低く、F e イオンを除去する効果がまだ十分とは言えない。

本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、低コストで大量に生産でき、各種光機能性イオンと複合化できるというバイコールガラスの利点を有しながら、なおかつ F e 濃度が低く、高い紫外線透過率を得ることのできる高ケイ酸ガラスの製造方法、およびその製造方法によって得られる高ケイ酸ガラスを提供することを目的とする。

発明の開示

本願発明者等は、模擬緑ガラスにホウ酸を添加したアルカリホウケイ酸塩ガラス中では、遷移金属の分布が不均一となり、金属イオンがホウ酸相に濃縮されるため、酸によって浸出されるということに着目した〔
5 非特許文献1（著者：赤井智子、陳丹平、増井大二、三由洋、矢澤哲夫、「新しい廃ガラスのリサイクル方法」、Journal of Ecotechnology Research、152-153頁、発行元：エコテクノロジー研究会、発行日：2002年12月5日）参照〕。そして、ホウケイ酸塩ガラスに熱処理を施した場合に、ガラス中に含まれる低価数の Fe^{2+} イオンを高価数の Fe^{3+} の状態にすればホウ酸相に分散させることができ、さらに酸処理を施すこと
10 によってこの Fe^{3+} を除去することができる考えた。そして、原料となるホウケイ酸塩ガラスに重金属または希土類元素（好ましくは高価数の重金属または希土類イオン）を含ませることによって、熔融時にガラス中の Fe^{2+} を Fe^{3+} の状態にすることができることを見出し、本
15 発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法は、上記の課題を解決するために、重金属または希土類元素を含んでなるホウケイ酸塩ガラスに熱処理を施して分相する工程と、分相された上記ホウケイ酸塩ガラス
20 に酸処理を施して金属を溶出する酸処理工程と、酸処理された上記ホウケイ酸塩ガラスを焼結する焼結工程とを含むことを特徴とするものである。

上記の高ケイ酸ガラスの製造方法は、上述のバイコール法を応用したものであり、ホウケイ酸塩ガラスに熱処理を施すことによって、 SiO

2を主成分とする不溶相（ケイ酸相）と、 B_2O_3 を主成分とする可溶相（ホウ酸相）に分相させることができる。本発明の製造方法では、上記ホウケイ酸塩ガラスに、重金属または希土類元素が含まれているため、この分相工程において、上記ホウケイ酸塩ガラスに含有されている低価数の鉄イオン（ Fe^{2+} ）を Fe^{3+} の状態にすることができる。

本願発明者等が見出した知見によれば、高価数の金属イオンはホウ酸相に濃縮されるため、上記ホウケイ酸塩ガラス中に含まれる Fe^{3+} の状態にされた低価数の鉄は、ホウ酸相に分散される。上記の高ケイ酸ガラスの製造工程においては、この分相工程の後に実施される酸処理工程によって、金属を溶出させることができるため、 Fe^{3+} も他の金属イオンとともに除去することができる。そして、上記酸処理工程の後にホウケイ酸塩ガラスの焼結を行えば、 Fe 濃度が低く、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを得ることができる。

すなわち、本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法によれば、 Fe 濃度が低く、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを得ることができるとともに、従来のバイコール法と同様の方法を応用しているため、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを低コストで大量に生産することが可能である。

なお、ここで上記「重金属または希土類元素」には、単体、化合物、イオンなど、元素が通常に存在する場合の種々の形態のものが含まれる。しかし、本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法において、上記重金属または希土類元素は、酸化剤として作用することができる高価数の重金属または希土類イオンの状態で、ホウケイ酸ガラス中に存在することが好ましい。これによって、ホウケイ酸塩ガラスに含有されている低価数の鉄イオン（ Fe^{2+} ）を、より効果的に Fe^{3+} の状態に酸化することがで

きる。

本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法において、上記ホウケイ酸塩ガラスは、マンガン、セリウム、クロム、コバルト、銅の何れかの元素を含むことが好ましい。

5 上記の製造方法によれば、得られる高ケイ酸ガラス中のFe濃度をより低下させることができるため、紫外線透過率をさらに向上させることが可能となる。それに加えて、上記の製造方法によれば、従来のバイコール法と同様の方法を応用しているため、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを低コストで大量に生産することができる。

10 また、上記の高ケイ酸ガラスの製造方法において、上記ホウケイ酸塩ガラスは、上記元素（すなわち、マンガン（Mn）、セリウム（Ce）、クロム（Cr）、コバルト（Co）、銅（Cu））の何れかの酸化物を、0.1重量%以上2.0重量%以下の割合で含むことが好ましい。

15 上記の製造方法によれば、得られる高ケイ酸ガラス中のFe濃度をより一層低下させることができるため、紫外線透過率をさらに向上させることが可能となる。それに加えて、上記の製造方法によれば、従来のバイコール法と同様の方法を応用しているため、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを低コストで大量に生産することができる。

20 なお、上記の高ケイ酸ガラスの製造方法において、上記元素を含む酸化物は、上記元素の高価数の酸化物であることが好ましい。これによって、ホウケイ酸塩ガラスに含有されている低価数の鉄イオン（Fe²⁺）を、より効果的にFe³⁺の状態に酸化することができる。

本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法において、上記ホウケイ酸塩ガラスは、原料となる各化合物を混合したガラス組成を加熱して熔融する溶

融工程を2回実施して作製されたものであることが好ましい。

上記の製造方法によれば、1回溶融の場合と比較して、より紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを製造することができる。

5 本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法において、上記ホウケイ酸塩ガラスに含まれるホウ酸は、2回実施される上記溶融工程のうちの第2回目の工程において添加されることが好ましい。

上記の製造方法によれば、より紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを製造することができる。

10 本発明の高ケイ酸ガラス製造方法は、上記ホウケイ酸塩ガラスがセリウムまたはクロムを含む場合に、上記酸処理工程と上記焼結工程との間で、上記ホウケイ酸塩ガラスに対して、熱処理と酸処理とが繰り返し行われ、さらに、エチレンジアミン四酢酸を含有する酸を用いてさらなる酸処理が施されることが好ましい。

15 上記の製造方法によれば、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）は、金属と錯塩を形成するため、得られる高ケイ酸ガラスにおいてFe濃度をさらに低下させることができる。これによって、波長185nm付近において、石英ガラスとほぼ同程度の紫外線透過率を有する高ケイ酸ガラスを得ることができる。

20 また、本発明の高ケイ酸ガラスは、上述の何れかの高ケイ酸ガラスの製造方法によって製造されることを特徴としている。

上記の高ケイ酸ガラスは、溶融法やCVD法などによって製造される石英ガラスと比較して、低コストで大量に製造することができるため、大型化が可能である。それに加えて、従来のバイコール法によって製造されるガラスよりも高く、石英ガラスとほぼ同程度の紫外線透過率を有

しているため、紫外発光する光機能性イオンをドーブし複合化することができる。

5 なお、本発明の高ケイ酸ガラスは、従来のバイコール法によって製造されたガラスと同様にシリカが多孔質であるため、透光性と高い表面積をあわせ持つことを活かして、光触媒担体や、新規な光機能性材料を作る複合化ガラス母材として利用することもできる。この場合、従来のバイコール法によって製造されたガラスよりも、紫外線透過率が高いため、励起源の短波長化やH g フリーランプで使用するX e 光（1 7 6 n m）に対応させることが可能となり、種々の光関連材料として幅広く利用
10 することができる可能性を有している。

 また、上記高ケイ酸ガラスの製造方法において、焼結工程を実施する前に、希土類イオンなどの化学物質を上記シリカの細孔に含浸させて、細孔に埋め込み焼結を行ってもよい。

15 上記の方法によって製造された高ケイ酸ガラスは、紫外領域で石英ガラス並みの透過率を有するため、励起源の短波長化やH g フリーランプで使用するX e 光（1 7 6 n m）に良く対応し、新しい光機能性材料の複合化ガラス母材として有効に利用することができる。

 さらに、本発明の高ケイ酸ガラスは、ホウ素を1 0 p p m以上含み、該高ケイ酸ガラスの厚さが1 m mの場合に、波長2 0 0 n mの光を3
20 0 %以上透過することを特徴とするものである。

 上記の高ケイ酸ガラスは、従来のバイコール法によって製造されたガラスよりも、高い紫外線透過率を有するため、紫外発光する光機能性イオンをドーブし複合化することができる。それゆえ、種々の光関連材料として幅広く利用することができるという可能性を有している。

なお、上記高ケイ酸ガラスは、その厚さを仮に 1 mm とした場合に、波長 200 nm の光を 30 % 以上の割合で透過するという性質を有するものであり、その厚さは 1 mm に限定されるものではない。

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分分かるであろう。また、本発明の利点は、次の説明によって明白になるであろう。

図面の簡単な説明

図 1 は、本実施例 1 において MnO_2 を含む原料から製造された高ケイ酸ガラスと、バイコールガラスそれぞれについて、各波長 (nm) の光に対する透過率 (%) を測定した結果を示すグラフである。

図 2 は、本実施例 2 において製造された高ケイ酸ガラスについて、各波長 (nm) の光に対する透過率 (%) を測定した結果を示すグラフである。なお、本図では、1 回溶融で製造された場合と、2 回溶融で製造された場合それぞれの結果を示す。

図 3 は、本実施例 3 において製造された高ケイ酸ガラスについて、各波長 (nm) の光に対する透過率 (%) を測定した結果を示すグラフである。

図 4 は、本実施例 3 において製造された EDTA で酸処理された高ケイ酸ガラスについて、短波長 300 ~ 115 (nm) の光に対する透過率 (%) を測定した結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法および高ケイ酸ガラスに関する実

施の一形態について以下に説明する。なお、本発明はこの記載に限定されるものではない。

本発明に係る高ケイ酸ガラスは、酸化ケイ素 (SiO_2) を主成分として作製されるガラスであり、その製造方法に特徴を有することで、
5 イコール法（特許文献 1 参照）などによって作製される従来の高ケイ酸ガラスと比較して、Fe の含有濃度を低くし、高い紫外線透過率を呈することができるものである。

このような高ケイ酸ガラスを製造するために、本発明の製造方法は、
10 重金属または希土類元素を含んでなるホウケイ酸塩ガラスに熱処理を施して分相する工程と、分相された上記ホウケイ酸塩ガラスに酸処理を施して金属を溶出する酸処理工程と、酸処理された上記ホウケイ酸塩ガラスを焼結する焼結工程とを含むことを特徴としている。

本実施の形態では、上記の高ケイ酸ガラスの製造方法において、高ケイ酸ガラスの原料として、ガラス組成中にマンガン (Mn)、セリウム
15 (Ce)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、銅 (Cu) の何れかの酸化物を 0.1 重量%以上 2.0 重量%以下の割合で含むホウケイ酸塩ガラスを使用した場合について説明する。上記高ケイ酸ガラスの原料となるホウケイ酸塩ガラスの組成は、上記の条件以外は特に限定されることはなく、通常のホウケイ酸塩ガラスの原料に用いられる化合物を使用して、通常のホウケイ酸塩ガラスの組成に倣えばよい。
20

より具体的には、上記ホウケイ酸塩ガラスには、上述の Mn、Ce、Cr、Co、Cu 以外に、Si、O、B、Na、Al、Ca などの元素を含む化合物が適宜含まれればよく、上記ホウケイ酸塩ガラス中の SiO_2 の割合は 45 ~ 60 重量%程度、 B_2O_3 の割合は 24 ~ 36 重量%

程度であればよい。なお、上記Mn、Ce、Cr、Co、Cuについては、例えば、高価数の酸化物、すなわち MnO_2 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 CuO などのような形態で含まれることが好ましい。上記元素（Mn、Ce、Cr、Co、Cuの何れか）の高価数の酸化物は、
5 酸化剤として機能するため、ホウケイ酸ガラス中の鉄を効果的に Fe^{3+} の状態にすることができる。

上記ホウケイ酸塩ガラスは、上述のような各化合物を適当量混合し、例えば、温度 $1350 \sim 1450^{\circ}C$ で数時間程度の溶融を行った後に、冷却して作製することができる。

10 以上のようにして作製されたホウケイ酸塩ガラスには、熱処理が施され、 SiO_2 を主成分とする不溶相（ケイ酸相）と、 B_2O_3 を主成分とする可溶相（ホウ酸相）とに分相される。上記の熱処理は、温度 $550 \sim 650^{\circ}C$ 程度、時間 $20 \sim 80$ 時間程度で実施すればよい。本実施の形態では、この工程を分相工程と呼ぶ。

15 上記ホウケイ酸塩ガラスは、Mn、Ce、Cr、Co、Cuの何れかの酸化物（好ましくは高価数の酸化物）を0.1重量%以上2.0重量%以下の割合で含むことによって、ホウケイ酸塩ガラス中に含まれるFeを Fe^{3+} の状態とし、上記分相工程においてホウ酸相に分散させることができる。

20 本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法では、上記分相工程の後に、分相されたホウケイ酸塩ガラスに酸処理を施すことによって、ホウケイ酸塩ガラス中に含まれる金属イオンを溶出する酸処理工程が実施される。これによって、ホウ酸相に分散している鉄イオンを、ホウ素、ナトリウム、カルシウムなどのイオンとともに除去することができ、ホウケイ酸塩ガ

ラスはFeの含有量の低い多孔質ガラスとなる。

そして続いて、上記ホウケイ酸塩ガラス（多孔質ガラス）を焼結する焼結工程が実施され、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスが製造される。上記焼結工程における温度は、1050～1200℃程度であることが好ましい。また、上記焼結工程は、空気中で行われてもよいし還元雰囲気中で行われてもよい。

なお、ホウケイ酸塩ガラスを熱処理した後に、酸処理を行って可溶相を溶出させ、さらに焼成するという本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法は、バイコール法に基づくものである。すなわち、本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法は、原料となるホウケイ酸塩ガラス中にMn、Ce、Cr、Co、Cuの何れかの酸化物（好ましくは高価数の酸化物）を0.1重量%以上2.0重量%以下の割合で含有する点以外は、従来公知のバイコール法（特許文献1参照）と同様の方法で実施することができる。それゆえ、本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法は、バイコール法を応用した方法であると言える。

上記の高ケイ酸ガラスの製造方法によれば、バイコール法によって作製された高ケイ酸ガラスと比較して、Fe濃度を低くすることができる。これによって、後述の実施例1にも示すように、波長200nm付近の紫外線を約60%程度透過可能な高ケイ酸ガラスを得ることができる（図1参照）。さらにそれに加えて、従来のバイコール法と同様の方法を応用しているため、低コストで大量に高ケイ酸ガラスを生産することができる。

なお、上記ホウケイ酸塩ガラスは、Si、O、B、Na、Al等およびMn、Ce、Cr、Co、Cuの何れかの酸化物（好ましくは高価数

1 2

の酸化物)を含む複数の化合物を原料として適宜混合した後、高温溶融して作製されるが、その溶融工程は、2回に分けて実施されることが好ましく、そして、上記ホウケイ酸塩ガラスに含まれるホウ酸 (H_3BO_3) は、2回実施される溶融工程のうちの第2回目の溶融工程において
5 添加されることが好ましい。これらによれば、後述の実施例にも示されるように、得られる高ケイ酸ガラスの紫外線透過率をより高くすることができる。

また、本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法では、上述のように酸処理工程が行われた直後に焼結工程が実施されてもよいが、これ以外の方法
10 として、上記酸処理工程と上記焼結工程との間で、熱処理と酸処理とがさらに繰り返し実施されてもよい。

さらに、本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法では、上記ホウケイ酸塩ガラスがセリウム (Ce) またはクロム (Cr) を含む場合に、上記酸処理工程と上記焼結工程との間で、上記ホウケイ酸塩ガラスに対して、
15 熱処理と酸処理とが複数回繰り返して行われた後、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を含有する酸を用いてさらなる酸処理が施されることが好ましい。

これによれば、EDTAがホウケイ酸塩ガラス中の金属と錯塩を形成するため、製造される高ケイ酸ガラス中のFe濃度をさらに低下させる
20 ことができ、波長185nm付近において、石英ガラスとほぼ同程度の紫外線透過率を有する高ケイ酸ガラスを得ることができる。

また、本発明の高ケイ酸ガラスは、上記の高ケイ酸ガラスの製造方法によって製造されたものである。すなわち、本発明の高ケイ酸ガラスは、重金属または希土類元素を含んでなるホウケイ酸塩ガラスを原料として、

上記分相工程および酸処理工程を経た後に焼結して作製されたものである。また、本発明の高ケイ酸ガラスとしてより具体的なものは、その原料となるホウケイ酸塩ガラスに、マンガン、セリウム、クロム、コバルト、銅の何れかの元素の酸化物が0.1重量%以上2.0重量%以下の割合で含まれるものである。

上記高ケイ酸ガラスは、上述のような製造方法によって作製されたものであるため、酸処理によってホウケイ酸塩ガラス中に微量に含まれるFeが溶出され、Fe濃度が低くなっている。これによって、上記高ケイ酸ガラスは高い紫外線透過率を呈することができる。

したがって、本発明の高ケイ酸ガラスは、より短波長の光で励起することができるという利点を有する。そのため、例えば紫外発光するような光機能イオンを上記高ケイ酸ガラスにドーブして、複合化することとも可能となる。このように、本発明の高ケイ酸ガラスは、蛍光材料などの光関連材料の開発に応用することができる。

また、上記高ケイ酸ガラスが、セリウムまたはクロムを含むホウケイ酸塩ガラスから作製される場合に、焼結工程の前にEDTAを含有する酸で酸処理が施されれば、波長185nm付近で石英ガラスとほぼ同程度の紫外線透過率を有することができる。この高ケイ酸ガラスは、石英ガラスとほぼ同じ紫外線透過率を有するにもかかわらず、石英ガラスよりも低コストで大量に生産できる。

さらに、本発明の高ケイ酸ガラスは、製造条件を適宜変更することによって、例えば、チューブ、板、ファイバー等といった種々の形状に成形することが可能であり、本発明の応用範囲をさらに拡大することができる。上記高ケイ酸ガラスの種々の形状に成形する具体的な方法として

は、例えば、上記ホウケイ酸塩ガラスを溶融させた後に、種々の形状の金型に流し込んで冷却するという方法を挙げることができる。

本実施の形態において説明した高ケイ酸ガラスの製造方法では、その原料となるホウケイ酸塩ガラスに、Mn、Ce、Cr、Co、Cuの何れかの酸化物が0.1重量%以上2.0重量%以下の割合で含まれるものを例に挙げて説明したが、本発明は上記ホウケイ酸塩ガラスに他の重

5 金属あるいは希土類元素が含まれるものであってもよい。

以下、添付した図面とともに実施例を示し、本発明をさらに詳しく説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

10

[実施例]

(実施例1)

実施例1では、市販の試薬： Na_2CO_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CaCO_3 、 MnO_2 を用いて、 Na_2O ：7.7(wt%)、 CaO ：4.0(wt%)、 Al_2O_3 ：2.7(wt%)、 MnO_2 ：0.7(wt%)、 B_2O_3 ：33.3(wt%)、 SiO_2 ：51.7(wt%)のガラス組成となるように各試薬を秤量・混合し、白金坩堝を用いて、1400℃で4時間溶融してガラスを得た。

15

得られたガラスを研磨した後、590℃の熱処理炉で40時間熱処理を行い、分相させた。そして、分相させたガラスと1N硝酸とを密閉容器中に仕込み、90℃で24～72時間酸処理を行った。酸処理したガラスは、さらに1100℃で2時間、空气中で焼結された。このようにして製造された1.0mmの厚さの高ケイ酸ガラスについて、透過率の測定が行われた。

20

なお、実施例1の比較例として、従来のバイコール法によって、高ケイ酸ガラスを製造した。この従来法とは、具体的には、市販のバイコールガラス（岩城ガラス製）を用いて、上述の方法と同様の手順によって高ケイ酸ガラスを作製するという方法である。この方法によって製造された高ケイ酸ガラスについても、1.0mmの厚さの透過率を測定した。

その結果を図1に示す。図1は、実施例1において MnO_2 を含む原料から製造された高ケイ酸ガラスと、比較例として製造された高ケイ酸ガラス（図中ではバイコールガラスと記す）それぞれについて、各波長（nm）の光に対する透過率（%）を測定した結果を示すグラフである。図1において、実線で示すものが本発明に係る高ケイ酸ガラスの製造方法によって MnO_2 を含む原料から製造された高ケイ酸ガラスの透過スペクトルであり、破線で示すものが比較例として製造された高ケイ酸ガラスの透過スペクトルである。

図1に示すように、本実施例1の MnO_2 を含む原料から製造された高ケイ酸ガラスは、200nmの紫外線を約60%の割合で透過した。一方、比較例の高ケイ酸ガラスは、200nm以下の紫外線を全く透過しなかった。

（実施例2）

実施例2では、市販の試薬： Na_2CO_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 、 $Al(OH)_3$ 、 $CaCO_3$ を用いて、 SiO_2 ：77.5（wt%）、 Na_2O ：11.5（wt%）、 CaO ：6.0（wt%）、 Al_2O_3 ：5.0（wt%）のガラス組成となるように、各試薬を秤量、混合し、白金坩堝を用いて1500℃で4時間熔融した。続いて、このガラスの100重量部に対して熔融後の組成で50重量部となるように H_3BO_3

を₃を加え、1400℃で2回目の溶融を行ってガラスを得た。

得られたガラスを研磨した後、590℃の熱処理炉で40時間熱処理を行い、分相させた。そして、分相させたガラスと1N硝酸とを密閉容器に仕込み、90℃で24～72時間酸処理を行った。酸処理したガラスは、さらに1100℃で2時間、還元雰囲気中で焼結された。このようにして製造された1.0mmの厚さの高ケイ酸ガラスについて、透過率の測定が行われた。

なお、実施例2の比較例として、1回目の溶融時に上記実施例2と同じ割合となるようにH₃BO₃を加え、1回の溶融のみで高ケイ酸ガラスを製造し、これについて、1.0mmの厚さの透過率を測定した。なお、本比較例では、溶融回数が1回であるという点以外は、実施例2と同じ方法で高ケイ酸ガラスが製造された。

その結果を図2に示す。図2は、本実施例2とその比較例において製造された各高ケイ酸ガラスについて、各波長(nm)の光に対する透過率(%)を測定した結果を示すグラフである。なお、本図では、1回溶融で製造された場合を実線で、2回溶融で製造された場合を破線で示す。

図2に示すように、波長200nm付近の紫外線領域の透過率は、1回溶融のみの場合と比較して、2回溶融を行った製造した場合の方が、紫外線透過率が高くなることが確認された。

(実施例3)

実施例3では、市販の試薬：Na₂CO₃、H₃BO₃、SiO₂、Al(OH)₃、CaCO₃、CeO₂を用いて、SiO₂：77.5(wt%)、Na₂O：11.5(wt%)、CaO：6.0(wt%)、Al₂O₃：4.0(wt%)、CeO₂：1.0(wt%)のガラス組

成となるように、各試薬を秤量、混合し、白金坩堝を用いて1500℃で4時間熔融した。続いて、このガラス100重量部に対して熔融後の組成で重量部となるように H_3BO_3 を加え、1400℃で2回目の熔融を行ってガラスを得た。

- 5 得られたガラスを研磨した後、590℃の熱処理炉で40時間熱処理を行い、分相させた。そして、分相させたガラスと1N硝酸とを密閉容器中に仕込み、90℃で24～72時間酸処理を行った。

この酸処理によって得られた多孔質ガラスを、さらに300℃で15時間熱処理した後、3N硝酸とともに密閉容器中に仕込み、90℃で24時間酸処理を行った。酸処理したガラスは、1100℃で2時間、空気中あるいは還元雰囲気中で焼結された。その後、得られた1.0mmの厚さの高ケイ酸ガラスについて、透過率を測定した。

- 15 なお、本実施例3では、上記90℃で24～72時間酸処理を行った多孔質ガラスについて、さらに別の方法を用いて高ケイ酸ガラスが製造された。その方法を以下に説明する。

上記90℃で24～72時間酸処理を行った多孔質ガラスを、その後、300℃15時間で熱処理した後、3N硝酸とともに密閉容器中に仕込み、90℃で24時間酸処理を行った。この酸処理した多孔質ガラスについて、さらに300℃15時間で熱処理を行った。続いて、1%エチレンジアミン四酢酸(EDTA)を含有する酸を用いて、この多孔質ガラスに対して90℃で24時間酸処理が実施された。

その後、この試料は、1100℃で2時間、還元雰囲気中で焼結された。この方法で得られた高ケイ酸ガラスについても、1.0mmの厚さの透過率の測定が実施された。

これらの結果を、図3に示す。図3は、実施例3において製造された3種類の高ケイ酸ガラスについて、各波長（nm）の光に対する透過率（%）を測定した結果を示すグラフである。図3において、実線で示すものは、空气中で300℃、15時間の熱処理と、酸処理とが実施された場合、破線で示すものは、還元雰囲気中で300℃、15時間の熱処理と、酸処理とが実施された場合、一点鎖線で示すものは、EDTAで酸処理された場合の結果である。

図3に示すように、空气中で熱処理が行われた場合（実線で示すもの）よりも、還元雰囲気中で熱処理が行われた場合（破線で示すもの）の方が紫外線透過率が増加することが確認された。また、EDTAで酸処理された場合（一点鎖線で示すもの）には、紫外線透過率はさらに増加することが確認された。しかしながら、実施例2と実施例3とを比較すれば分かるように、EDTAを使わない場合は、300℃15時間での熱処理と酸処理とを繰り返し行っても、それを行わない場合と比べて紫外線透過率はほとんど増加しなかった。また、このEDTAはMnO₂を含む原料から製造されたガラスには効果がなかった。

また、本実施例においてEDTAで酸処理された高ケイ酸ガラスについて、真空紫外分光光度計 試作機 PUV-100（日本分光製）を用いて、300nm～115nm間のより短波長の光に対する透過率を測定した。その結果を図4に示す。なお、比較のために、従来法で製造された石英ガラスについても同様に短波長の透過率を測定した。図4では、EDTAで酸処理された高ケイ酸ガラスの吸収スペクトルを実線で示し、石英ガラスの吸収スペクトルを破線で示す。

図4に示すように、EDTAで酸処理された高ケイ酸ガラスは、石英

ガラスよりはやや劣るものの、300nm～115nmというより短波長の紫外光についても高い透過率を示すことが確認された。

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法は、重金属または希土類元素を含んでなるホウケイ酸塩ガラスに熱処理を施して分相する工程と、分相された上記ホウケイ酸塩ガラスに酸処理を施して金属を溶出する酸処理工程と、酸処理された上記ホウケイ酸塩ガラスを焼結する焼結工程とを含むことを特徴とするものである。

上記の高ケイ酸ガラスの製造方法によれば、Fe濃度が低く、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを得ることができるという効果を奏する。さらに、従来のバイコール法と同様の方法を応用しているため、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを低コストで大量に生産することが可能となるという効果も奏する。

本発明の高ケイ酸ガラスは、本発明の高ケイ酸ガラスの製造方法を用いて製造されたものである。

上記の高ケイ酸ガラスは、熔融法やCVD法などによって製造される石英ガラスと比較して、低コストで大量に製造することができるため、大型化が可能であるという効果を奏する。それに加えて、従来のバイコ

ール法によって製造されるガラスよりも高く、石英ガラスとほぼ同程度の紫外線透過率を有しているため、紫外発光する光機能性イオンをドーブし複合化することができるという効果も奏する。

また、本発明の高ケイ酸ガラスは、従来のバイコール法によって製造されたガラスと同様にシリカが多孔質であるため、透光性と高い表面積をあわせ持つことを活かして、光触媒担体や、新規な光機能性材料を作る複合化ガラス母材として利用することもでき、幅広い応用が期待できる。

さらに、本発明の高ケイ酸ガラスは、ホウ素を10ppm以上含み、厚さ1mmとした場合に、波長200nmの光を30%以上透過することを特徴とするものである。

上記の高ケイ酸ガラスは、従来のバイコール法によって製造されたガラスよりも、高い紫外線透過率を有するため、紫外発光する光機能性イオンをドーブし複合化することができるという効果を奏する。

本発明の高ケイ酸ガラスは、上述のように高い紫外線透過率を有するため、エキシマレーザー基盤材料、透紫外線フィルタ、紫外光利用材料などに利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 重金属または希土類元素を含んでなるホウケイ酸塩ガラスに熱処理を施して分相する工程と、

5 分相された上記ホウケイ酸塩ガラスに酸処理を施して金属を溶出する酸処理工程と、

酸処理された上記ホウケイ酸塩ガラスを焼結する焼結工程とを含むことを特徴とする高ケイ酸ガラスの製造方法。

10 2. 上記ホウケイ酸塩ガラスは、マンガン、セリウム、クロム、コバルト、銅の何れかの元素を含むことを特徴とする請求の範囲1に記載の高ケイ酸ガラスの製造方法。

15 3. 上記ホウケイ酸塩ガラスは、上記元素の酸化物を0.1重量%以上2.0重量%以下の割合で含むことを特徴とする請求の範囲2に記載の高ケイ酸ガラスの製造方法。

20 4. 上記ホウケイ酸塩ガラスは、原料を加熱して熔融する熔融工程を2回実施して作製されたものであることを特徴とする請求の範囲1ないし3の何れか1項に記載の高ケイ酸ガラスの製造方法。

5. 上記ホウケイ酸塩ガラスに含まれるホウ酸は、2回実施される上記熔融工程のうちの第2回目の工程において添加されることを特徴とする請求の範囲4に記載の高ケイ酸ガラスの製造方法。

6. 上記ホウケイ酸塩ガラスがセリウムまたはクロムを含む場合に、

上記酸処理工程と上記焼結工程との間で、上記ホウケイ酸塩ガラスに
対して、熱処理と酸処理とが繰り返し行われ、さらに、エチレンジアミ
ン四酢酸を含有する酸を用いてさらなる酸処理が施されることを特徴と
する請求の範囲1ないし5の何れか1項に記載の高ケイ酸ガラスの製造
方法。

7. 請求の範囲1ないし6の何れか1項に記載の高ケイ酸ガラスの製造
方法により製造されることを特徴とする高ケイ酸ガラス。

8. ホウ素を10ppm以上含み、厚さ1mmとした場合に、波長200nmの光を30%以上透過することを特徴とする高ケイ酸ガラス。

図 1

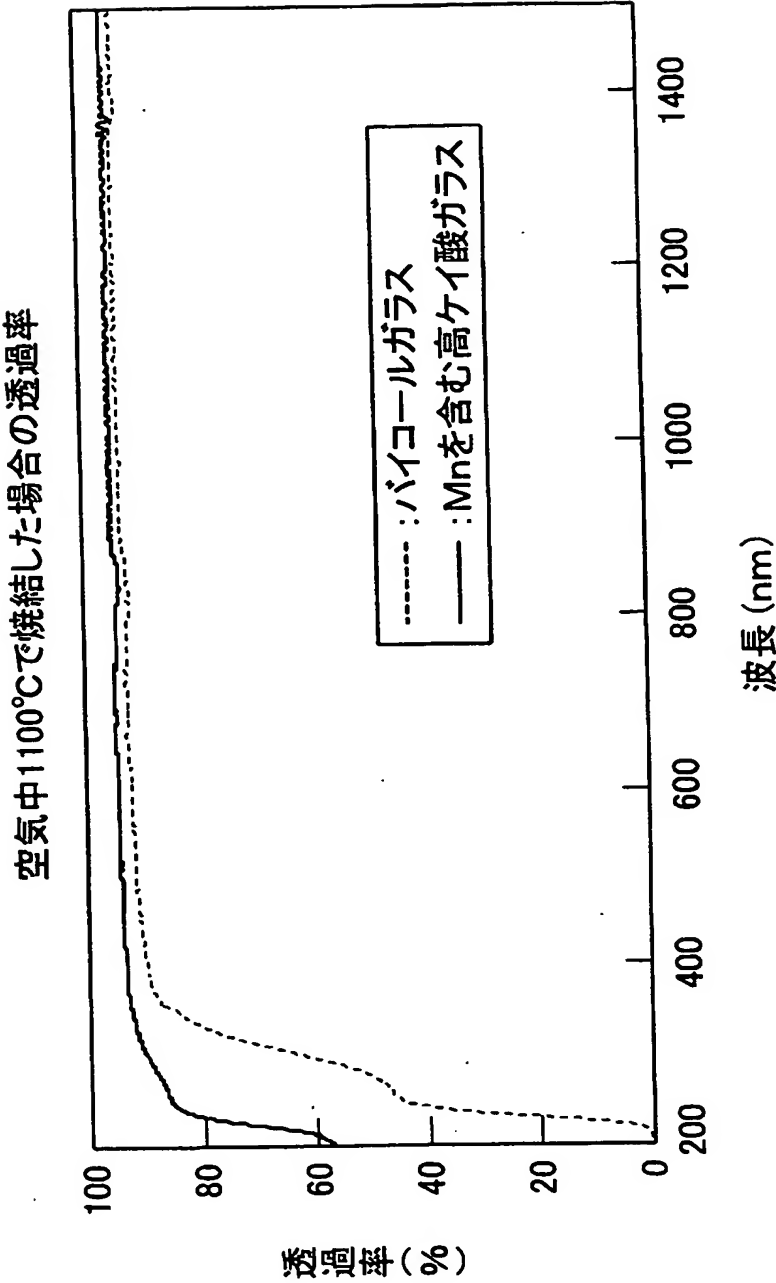


図 2

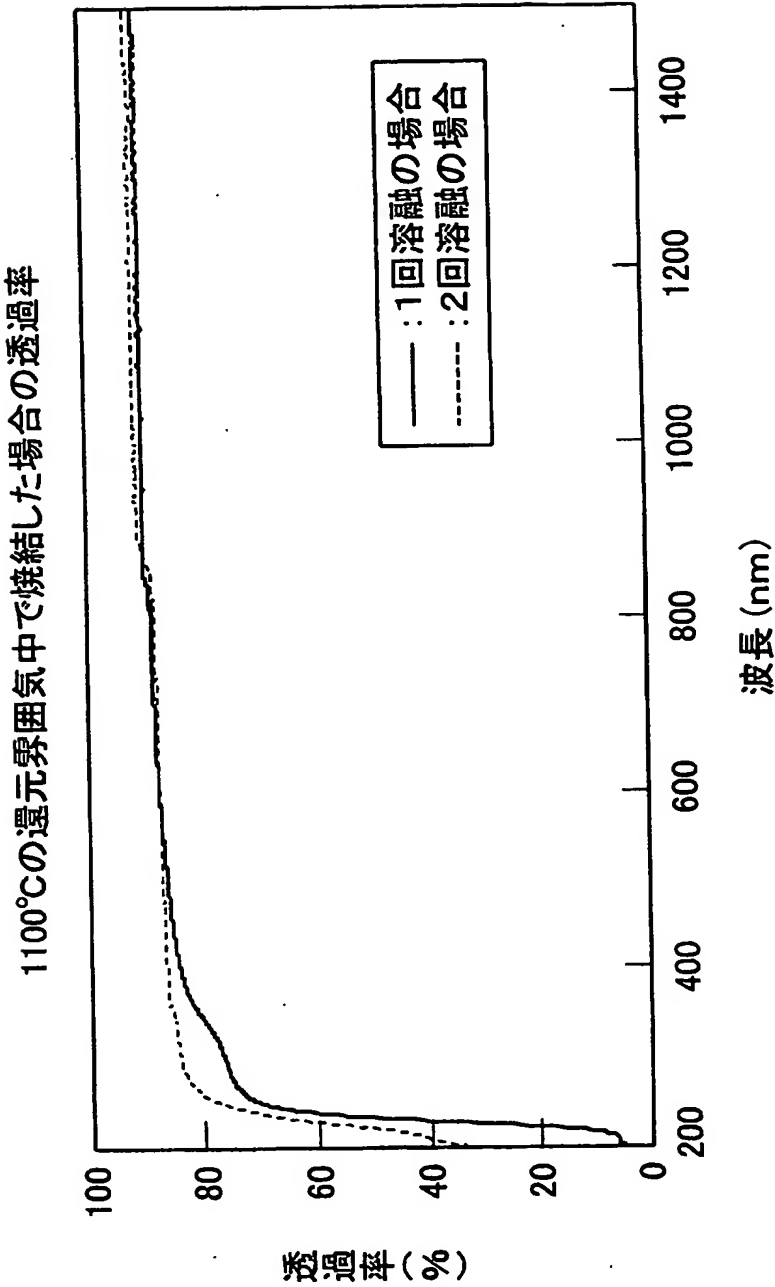


図 3

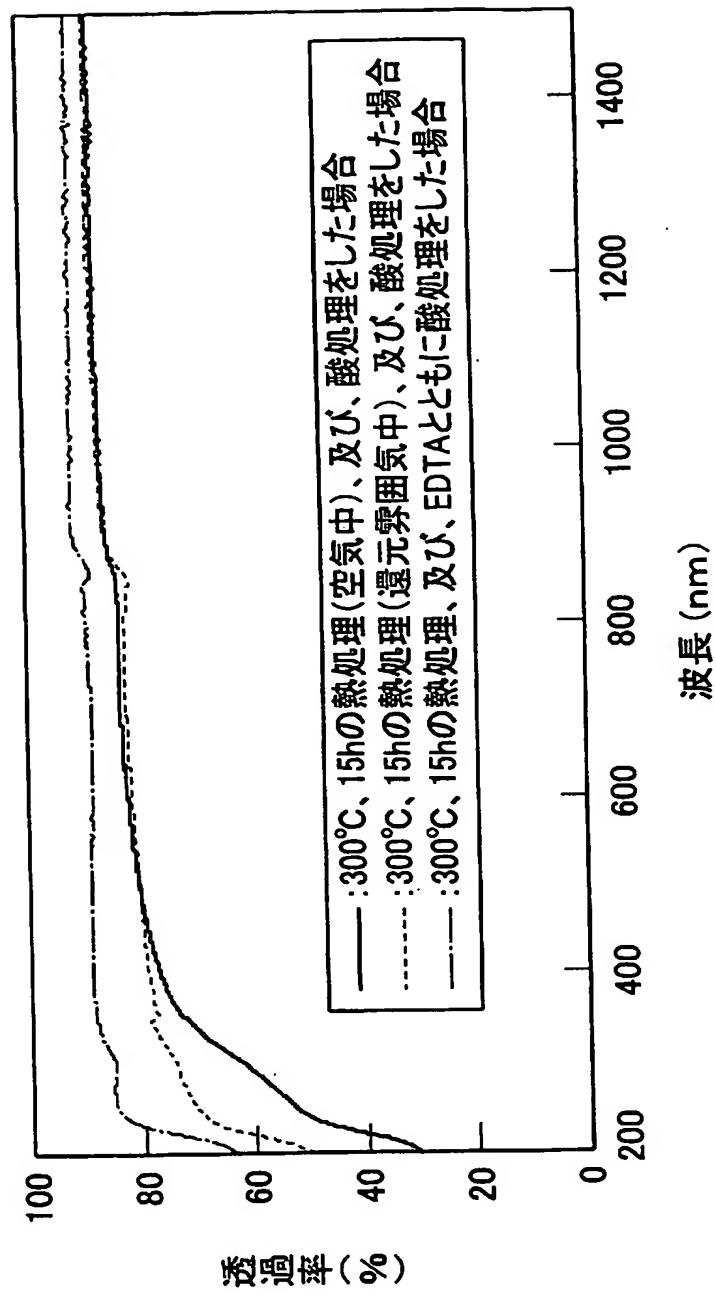
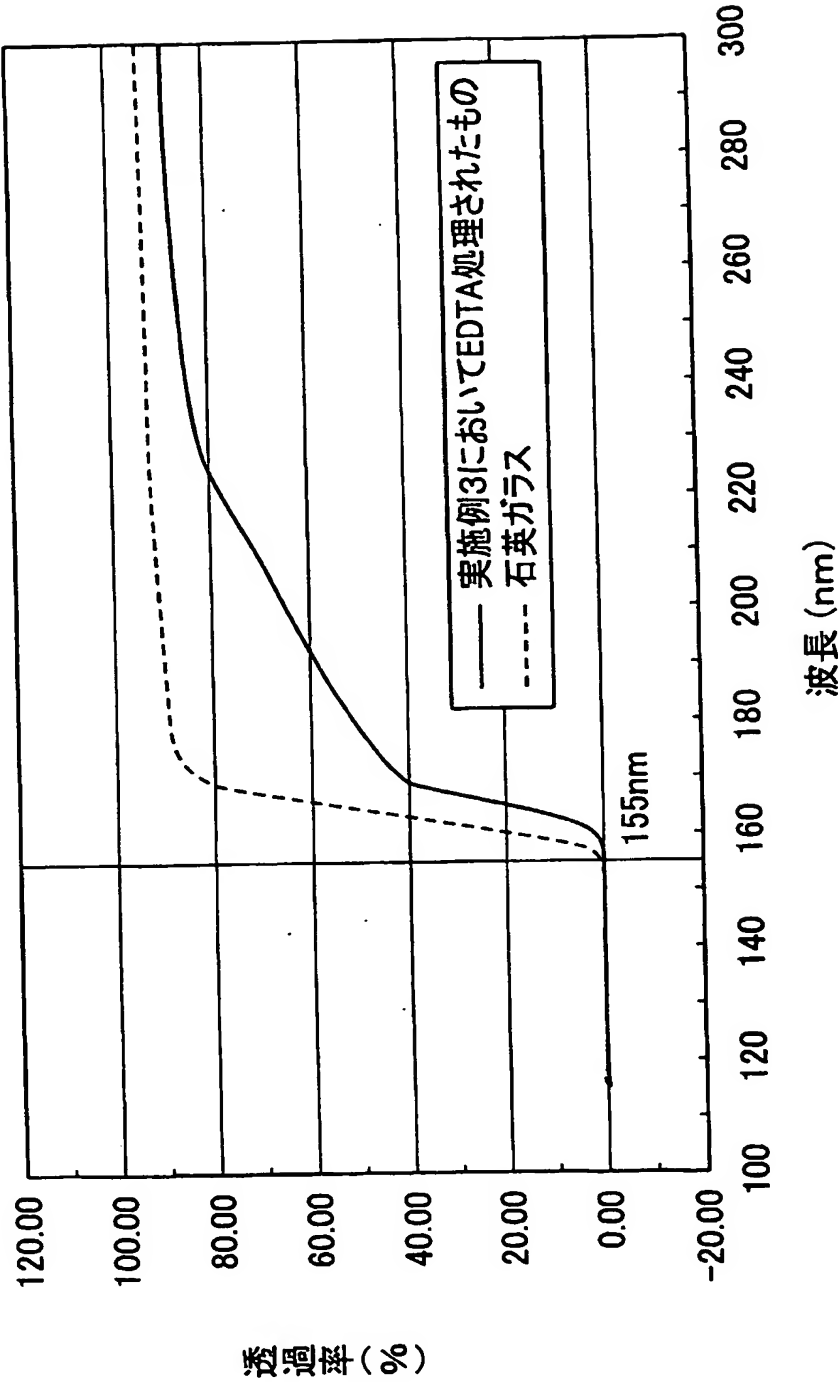


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C03C15/00, C03B20/00, C03C3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C03C15/00-23/00, C03B20/00, C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI, JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-313050 A (Isuzu Seiko Garasu Kabushiki Kaisha), 06 November, 2003 (06.11.03), Claims; Par. Nos. [0026] to [0038], [0062] to [0066] (Family: none)	1-3, 7
X	JP 59-102832 A (Suwa Seikosha Kabushiki Kaisha), 14 June, 1984 (14.06.84), Page 1, right column, 7th to the first line from the bottom (Family: none)	1, 4, 5, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2004 (19.05.04)

Date of mailing of the international search report
08 June, 2004 (08.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003810

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-188432 A (Hoya Glass Works, Ltd.), 19 November, 1982 (19.11.82), Page 3, upper left column, 7th line from the bottom to lower left column, 1st line from the bottom (Family: none)	1,7
X A	JP 57-205337 A (Hoya Glass Works, Ltd.), 16 December, 1982 (16.12.82), Full text (Family: none)	1,7 6
X	JP 06-199538 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH.), 19 July, 1994 (19.07.94), Full text; Figs. 1 to 3 & EP 601391 A1 & US 5532195 A & US 5680010 A	7,8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C03C15/00, C03B20/00, C03C3/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C03C15/00-23/00, C03B20/00, C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2004
 日本国実用新案登録公報 1996-2004
 日本国登録実用新案公報 1994-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

JICST 科学技術文献ファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P 2003-313050 A (五鈴精工硝子株式会社) 2003. 11. 06, 特許請求の範囲, 【0026】-【0038】, 【0062】-【0066】 (ファミリーなし)	1-3, 7
X	J P 59-102832 A (株式会社諏訪精工舎) 1984. 06. 14, 第1頁右欄下から7行~下から1行 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 7
X	J P 57-188432 A (株式会社保谷硝子) 1982. 11. 19, 第3頁左上欄下から7行~左下欄下から1行 (ファミリーなし)	1, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 05. 2004

国際調査報告の発送日

08. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

塩見 篤史

4 T

3342

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 57-205337 A (株式会社保谷硝子) 1982. 12. 16, 全文 (ファミリーなし)	1, 7
A		6
X	JP 06-199538 A (パテントートロイハントーゲゼルシャフト フュア エレクトリツシエ グリユーランペン ミット ベシユレンクテル ハフツング) 1994. 07. 19, 全文, 図1-3 & EP 601391 A1 & US 5532195 A & US 5680010 A	7, 8